

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-093715

(43)Date of publication of application : 06.04.2001

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
 B22F 3/24  
 H01F 1/053  
 H01F 10/12  
 H01F 10/28  
 H01F 41/22

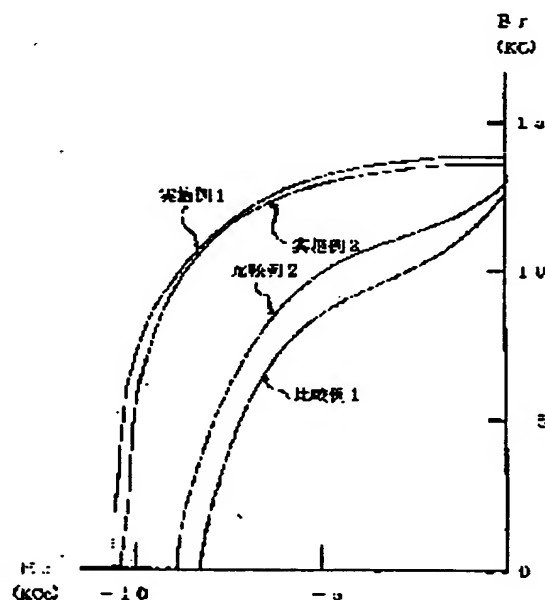
(21)Application number : 11-267217 (71)Applicant : CITIZEN WATCH CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1999 (72)Inventor : YOSHINO NOBUYUKI  
 HASHIMOTO HIDETAKE

## (54) PERMANENT MAGNET MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a permanent magnet material, in which deterioration of magnetic characteristic caused by grinding is prevented, for a rare-earth sintered permanent magnet having Nd-Fe-B composition, and its manufacturing method.  
**SOLUTION:** A thin film layer, composed of composition in which Sm and Co are main component, is formed on a surface to be ground of sintered magnet material which is composed of a Nd-Fe-B composition and subjected to grinding.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

53

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-93715

(P2001-93715A)

(43)公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 F 1/08		H 0 1 F 1/08	B 4 K 0 1 8
B 2 2 F 3/24	1 0 2	B 2 2 F 3/24	1 0 2 Z 5 E 0 4 0
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 10/12	5 E 0 4 9
10/12		10/28	
10/28		41/22	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-267217

(22)出願日 平成11年9月21日(1999.9.21)

(71)出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 吉野 信幸

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72)発明者 橋本 英豪

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K018 AA27 FA23 KA45

5E040 AA04 AA19 BC01 BD01 CA01

HB11 NN18

5E049 AA01 AA09 AC05 BA01 DB02

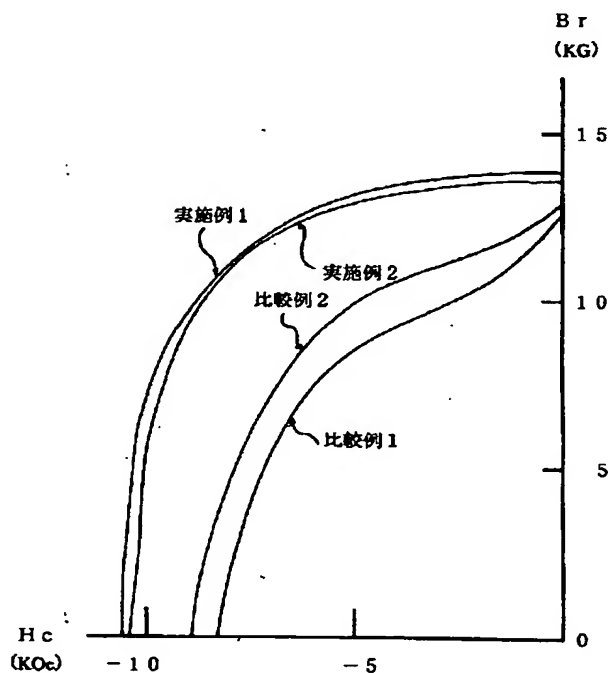
EB06 GC02

(54)【発明の名称】 永久磁石材料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 Nd-Fe-B組成の希土類焼結永久磁石に関し、研削加工による磁気特性劣化を防止した永久磁石材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 研削加工を行ったNd-Fe-B組成からなる焼結磁石材料の被研削加工面に、SmとCoを主成分とする組成からなる薄膜層を形成する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】  $R-Fe-B$ 系組成（ $R$ は希土類元素）からなる焼結磁石材料の被研削加工面に、 $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層が形成されていることを特徴とする永久磁石材料。

【請求項2】  $R-Fe-B$ 系組成（ $R$ は希土類元素）からなる焼結磁石材料を研削加工後、被研削加工面に、 $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層を形成することを特徴とする永久磁石材料の製造方法。

【請求項3】  $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層を形成中あるいは形成後に、真空中あるいは不活性雰囲気中で、 $300^{\circ}C$ から $1100^{\circ}C$ の範囲で熱処理をすることを特徴とする請求項2に記載の永久磁石材料の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、 $R-Fe-B$ 系組成（ $R$ は希土類元素）の希土類焼結永久磁石に関し、特に研削加工等による磁気特性劣化を防止した永久磁石材料とその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 $Nd-Fe-B$ 組成からなる希土類永久磁石は、非常に優れた磁気特性を持ち、特にその最大エネルギー積は $SmCo$ 系磁石を凌ぎ、最近では $50MG \cdot Oe$ を越える高性能磁石が量産化されており、現在の情報エレクトロニクス社会に必要な不可欠な機能性材料として活躍している。

【0003】近年、磁石を応用したコンピュータ関連機器やCDプレーヤー、ミニディスクシステム、携帯電話をはじめとする電子機器の軽薄短小化、高密度化、高容量化、高性能化、省電力・省エネルギー化に伴い、 $Nd-Fe-B$ 組成からなる希土類永久磁石、特に、 $Nd-Fe-B$ 組成の焼結磁石の小型化、薄型化が要求されている。

【0004】小型化あるいは薄型の $Nd-Fe-B$ 系焼結磁石を実用形状に加工し、磁気回路に実装するためには、成形焼結したブロック状の焼結磁石を研削加工する必要がある、この加工にはワイヤーソー等の切断機や表面研削機、センタレス研磨機、ラッピングマシン等が使用される。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような研削加工を行うと加工表面に加工歪みや微小クラック、粒界相の欠落が発生し、これが原因となって減磁曲線で示される磁石全体の磁気特性が大幅に劣化する問題が生じた。

【0006】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、 $Nd-Fe-B$ 組成の希土類焼結永久磁石に関し、研削加工による磁気特性劣化を防止した永久磁石材料およびその製造方法を提供することにあ

る。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明による永久磁石材料およびその製造方法は、下記記載の手段を採用する。本発明の永久磁石材料は、 $Nd-Fe-B$ 組成からなる焼結磁石材料の被研削加工面に、 $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層が形成されていることを特徴とする。

【0008】本発明による永久磁石材料の製造方法は、 $Nd-Fe-B$ 組成からなる焼結磁石材料を研削加工後、被研削加工面に、 $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層を形成することを特徴とする。

【0009】本発明の永久磁石材料の製造方法は、 $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層を形成中あるいは形成後に、真空中あるいは不活性雰囲気中で、 $300^{\circ}C$ から $1100^{\circ}C$ の範囲で熱処理をすることを特徴とする。

【0010】（作用）本発明者は研削加工を行った $Nd-Fe-B$ 組成からなる焼結磁石材料の磁気特性劣化を回復する手段について種々検討した結果、被研削加工面に、 $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層を形成することによって磁気特性が回復することを見出した。この原因については現在、解析中であるが、恐らくこの薄膜層を被覆することによって微小クラックや高保持力を出現させるために必要なマイクロレベルでの粒界相が補修されること、あるいは加工によって生じた加工歪みを有する被研削加工面の組成、結晶構造が $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層を形成することによって改質されることが要因であると推察している。尚、形成した $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層は、 $Nd-Fe-B$ 組成からなる焼結磁石材料の内部へ拡散していないことが本発明者によって確認されている。

【0011】 $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層の形成には真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタ等のPVD法（物理的气相成長法）から各種薄膜形成手段を適用できるが、これに限るものではない。

【0012】本発明の薄膜層の膜厚は特に限定するものではないが、膜厚が $5\mu m$ を越えると形成した薄膜層の内部応力によって剥離する可能性が生ずる。従って、薄膜層の膜厚は $5\mu m$ 以下が好ましく、更には $1\mu m$ 程度でも効果があり、加工寸法精度の面からも薄膜層の膜厚は薄い方が有利であると考えられる。

【0013】本発明において $Sm$ と $Co$ を主成分とする組成からなる薄膜層を形成中あるいは形成後に、真空中あるいは不活性雰囲気中で熱処理をするのは薄膜層の密着性を向上させるためである。

【0014】また、 $Nd-Fe-B$ 組成からなる焼結磁石材料は通常、腐食しやすく、空気中の水分と反応し、容易に錆びて磁気特性も大幅に劣化してしまう。しかし

ながら本発明の薄膜層を被研削加工面を含む焼結磁石材料全面に被覆することにより特別なコーティング等の処理を行わずとも高耐食性を同時に付与することが可能となる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例により詳細に説明する。

（実施例1）以下、本発明の実施例における永久磁石材料およびその製造方法について説明する。本発明で用いるNd-Fe-B組成からなる焼結磁石材料の製造方法はまず、高周波溶解により所定組成のNd-Fe-B合金を溶解しインゴットを作製する。このインゴットを粗粉砕機と微粉砕機との組み合わせにより、平均粒径 $3\mu\text{m}$ まで粉砕し、微粉末を得る。この微粉末を磁場中でプレスして、c軸方向が揃った成形体を作製する。この成形体をアルゴン雰囲気中、 $1100^{\circ}\text{C}$ 付近の温度で焼結し、その後、アルゴン雰囲気中で約 $600^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより長さ40mm、幅30mm、厚み20mmの高磁気エネルギー積、 $(BH)_{\text{max}}$ を有するブロック状の焼結磁石材料を得た。

【0016】その後、上記のブロック状の焼結体をワイヤーソーを用いて切断し、その後、表面研削機やラッピングマシン等により研削し、各辺が長さ1mm、幅1mm、厚さ0.5mm寸法の直方体を作製し、試験用サンプルとした。このサンプルを1-5系サマリウム・コバルト焼結磁石として知られている $\text{SmCo}_5$ の組成から成る合金をターゲット材とする直流放電型スパッタリング装置に設置し、アルゴンガス雰囲気下、 $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ の真空度で片面に $1\mu\text{m}$ の薄膜層を形成し、その後、反対の面に同様に $1\mu\text{m}$ の薄膜層を形成した。この方法によれば側面にも約 $1.2\mu\text{m}$ の薄膜層が形成されていることが断面のSEM（走査型電子顕微鏡）観察から確認することができた。そして、薄膜層を形成後、真空中で $600^{\circ}\text{C}$ 、1時間の熱処理を行うことによって、本発明による永久磁石材料を作製した。

【0017】熱処理の温度は $300^{\circ}\text{C}$ から $1100^{\circ}\text{C}$ が適当である。これは $300^{\circ}\text{C}$ 以下であるとSmとCoを主成分とする組成からなる薄膜層の密着性は改善されず、衝撃により剥離を生ずる場合がある。また、 $1100^{\circ}\text{C}$ を越えると焼結磁石中の成分が溶融、更には蒸発し、磁気特性が劇的に低下するためである。

【0018】本実施例においてSmとCoを主成分とする組成からなる薄膜層の形成は $\text{SmCo}_5$ 合金をターゲット材とする直流放電型スパッタリングによって行ったが、この時、形成された薄膜層の組成は必ずしもターゲット材の組成と等しいものではなく、本実施例で形成した薄膜層中のCo含有量は約90原子%であった。また、ターゲット組成は $\text{SmCo}_5$ に限るものではなく、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Co}_x$  ( $0 < x < 1$ )の組成を有する合金で良い。更には、たとえば2-17系サマリウム・コバルト

焼結磁石として知られている $\text{Sm}_2(\text{CoFeCuZr})_{17}$ の様なSmやCo以外の元素を微量に含む組成の合金でも良い。またこれらの合金はスパッタリングに限らず、真空蒸着やイオンプレーティングの蒸着源にも適用できる。

【0019】SmとCoを主成分とする組成からなる薄膜層の組成比は特に限定するものではないが、SmとCoが全体の約70原子%以上含むことが本発明の効果発現に必須であることが本発明者により明らかとなっている。

【0020】なお、本実施例に対する比較例1として、ブロック状の焼結体を切断、研削して試験用サンプルとした後、SmとCoを主成分とする薄膜層を形成せず、更には熱処理も行わずに作製した永久磁石材料と、比較例2としてブロック状の焼結体を切断、研削して試験用サンプルとした後、SmとCoを主成分とする薄膜層を形成せずに本実施例と同じ条件で熱処理だけを行った永久磁石材料を作製した。

【0021】このようにして得られた実施例および比較例1と2の永久磁石材料の磁気特性を振動試料型磁力計（VSM）を用いて測定した。その結果、図1に示す減磁曲線を得た。また、この時、同時に得られた主な測定値を表1に示す。

【0022】これらの結果から、比較例1及び2と比べ、本発明による永久磁石材料では高い磁気特性を示し、その減磁曲線も肩部に角形性のある良好な曲線であることが明らかとなった。

【0023】（実施例2）実施例1と同様にブロック状の焼結体をワイヤーソーを用いて切断し、その後、表面研削機やラッピングマシン等により研削し、試験用サンプルとした。このサンプルを1-5系サマリウム・コバルト焼結磁石として知られている $\text{SmCo}_5$ の組成から成る合金をターゲット材とする直流放電型スパッタリング装置に設置し、アルゴンガス雰囲気下、 $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ の真空度で片面に $1\mu\text{m}$ の薄膜層を形成し、その後、反対の面に同様に $1\mu\text{m}$ の薄膜層を形成した。この時、スパッタリングを行う前にサンプルを設置基板裏面にあるヒーターにより加熱し、サンプル表面温度を $600^{\circ}\text{C}$ に設定し、スパッタリング中も同じ温度に保持しながら薄膜層を形成した。この方法によっても側面には約 $1.2\mu\text{m}$ の薄膜層が形成されていることが断面のSEM（走査型電子顕微鏡）観察から確認することができた。このようにして、本発明による永久磁石材料を作製した。

【0024】その後、実施例1と同様に実施例2で得られた永久磁石材料の磁気特性を振動試料型磁力計（VSM）を用いて測定した結果、実施例1とほぼ等しい図1に示す減磁曲線と表1に示す測定値が得られた。

#### 【0025】

#### 【表1】

	B <sub>r</sub> (KG)	iH <sub>c</sub> (KOe)	(B <sub>H</sub> ) <sub>max</sub> (MG0c)
実施例1	14.0	10.4	35.6
実施例2	13.9	10.3	35.2
比較例1	13.6	7.9	24.9
比較例2	13.8	8.2	28.7

## 【0026】

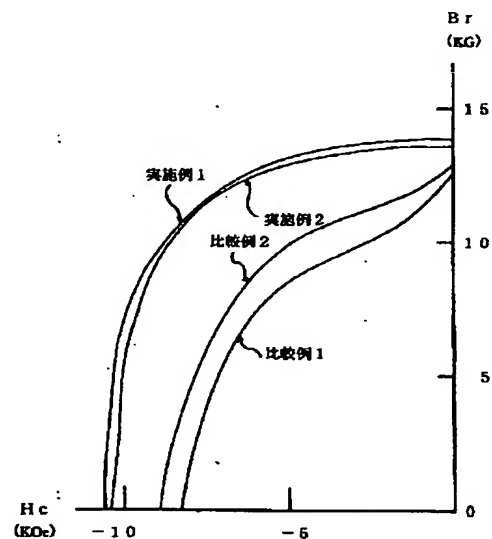
【発明の効果】以上説明したように、本発明による永久磁石材料およびその製造方法では、研削加工を行ったNd-Fe-B組成からなる焼結磁石材料の被研削加工面に、SmとCoを主成分とする組成からなる薄膜層を形成することによって加工によって劣化した磁気特性が回

復し、その結果、優れた磁気特性を有する永久磁石材料の提供が可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係わる実施例と比較例の永久磁石材料の減磁曲線である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H01F 41/22

識別記号

F I

H01F 1/04

ターマコード (参考)

H